

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. November 2002 (07.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/088230 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08J 5/18**,  
C08L 67/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04324

(22) Internationales Anmeldedatum:  
19. April 2002 (19.04.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 21 150.3 30. April 2001 (30.04.2001) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **TRESPAPHAN GMBH** [DE/DE]; Bergstrasse, 66539 Neunkirchen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **ROSENBAUM, Sonja** [DE/DE]; Muskatellerweg 4, 66359 Bous (DE). **HÄDE, Petra** [DE/DE]; Deutschherrnstrasse 23, 66117 Saarbrücken (DE). **BUSCH, Detlef** [DE/DE]; 1. Gartenreihe 16, 66740 Saarlouis (DE). **KOCHEM, Karl-Heinz** [DE/DE]; Zu den Grenzsteinen 49, 66539 Neunkirchen (DE).

(74) Anwalt: **LUDERSCHMIDT, SCHÜLER & PARTNER**; John-F.-Kennedy-Str. 4, 65189 Wiesbaden (DE).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: OPAQUE FILM MADE OF POLYLACTIC ACIDS

(54) Bezeichnung: OPAKE FOLIE AUS POLYMILCHSÄUREN

(57) Abstract: The invention relates to an opaque biaxially oriented film made of at least one layer that contains COC. This layer contains a cycloolefin copolymer (COC) in a concentration of 0.5 to 30 wt. % with regard to this layer and contains a polymer made from aliphatic hydroxycarboxylic acid units.

(57) Zusammenfassung: Der Erfindung bezieht sich auf eine opake biaxial orientierte Folie aus mindestens einer COC-haltigen Schicht. Diese Schicht enthält ein Cycloolefincopolymeres (COC) in einer Konzentration von 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf diese Schicht und ein Polymeres aus aliphatischen Hydroxycarbonsäureeinheiten.

WO 02/088230 A1

## OPAKE FOLIE AUS POLYMILCHSÄUREN

Die vorliegende Erfindung betrifft eine opake, biaxial orientierte PHC-Folie, die mindestens eine Schicht umfasst, welche Polymeres auf Basis von Hydroxycarbonsäuren und ein Cycloolefincopolymer (COC) enthält. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der PHC-Folie sowie ihre Verwendung.

Opake biaxial orientierte Folien sind im Stand der Technik bekannt. Diese Folien zeichnen sich durch eine glänzende perlmuttartige Optik aus, welche für gewisse Anwendungszwecke erwünscht ist. Zusätzlich haben derartige Folien eine reduzierte Dichte die dem Anwender eine erhöhte Ausbeute ermöglicht.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, umweltfreundliche Verpackungen zur Verfügung zu stellen, welche zum einen aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden können und zum anderen umweltfreundlich entsorgt werden können. Darüber hinaus soll die Folie ein opakes Aussehen aufweisen und eine Dichte unter  $1,25 \text{ g/cm}^3$  aufweisen.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine opake, biaxial orientierte Folie mit mindestens einer Schicht, deren kennzeichnende Merkmale darin bestehen, dass diese Schicht mindestens ein Polymeres I aus mindestens einer Hydroxycarbonsäure (PHC) und 0,5 bis 30 Gew-%, bezogen auf die Schicht ein Cycloolefincopolymeres (COC) mit einer Glasübergangstemperatur im Bereich von 70 bis 270 °C enthält.

Unter einer opaken, biaxial orientierten PHC-Folie wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Folie bezeichnet, die einen Weißgrad von mindestens 10 %, bevorzugt von mehr als 20 % und eine Opazität von mehr als 20 %, bevorzugt mehr als 25 % aufweist. Im allgemeinen beträgt die Lichtdurchlässigkeit nach ASTM-D 1003-77 solcher opaken Folien weniger 95 %, vorzugsweise weniger als 75 %.

Zum Erzielen der gewünschten Optik und der reduzierten Dichte muss der Anteil an

Cycloolefincopolymeren (COC) in der Basisschicht grösser als 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Basisschicht sein. Ist der Cycloolefincopolymer (COC)-Gehalt andererseits größer als 30 %, kann die Folie nicht umweltfreundlich entsorgt werden.

Weiterhin ist es notwendig, dass die Glasübergangstemperatur des eingesetzten Cycloolefincopolymeren (COC) grösser als 70 °C ist. Es wurde gefunden, daß mit einem COC mit einer Glasübergangstemperatur von weniger als 70°C hinsichtlich der Dichte-Reduktion der Folie und hinsichtlich der Folienoptik nicht die gewünschten Effekte erzielt werden. Andernfalls, bei einer Glasübergangstemperatur von kleiner als 70 °C, ist das Rohstoffgemisch schlecht verarbeitbar (schlecht extrudierbar), der gewünschte Weissgrad wird nicht mehr erreicht und das eingesetzte Regenerat führt zu einer Folie, die zu einer erhöhten Gelbfärbung neigt. Ist andererseits die Glasübergangstemperatur des ausgewählten Cycloolefincopolymeren (COC) grösser als 270°C, so läßt sich die Rohstoffmischung im Extruder nicht mehr ausreichend homogen dispergieren. Dies hat dann eine Folie mit inhomogenen Eigenschaften zur Folge.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemässen Folie liegt die Glasübergangstemperatur der verwendeten COC's in einem Bereich von 90 bis 250°C und in der besonders bevorzugten Ausführungsform in einem Bereich von 110 bis 220°C.

Überraschender Weise wurde gefunden, dass durch den Zusatz eines Cycloolefincopolymeren (COC) in einer PHC-Polymermatrix eine opake, glänzende Folie mit einer reduzierten Dichte hergestellt werden kann.

Die erfindungsgemässe Folie ist einschichtig oder mehrschichtig aufgebaut. Einschichtige Ausführungsformen sind wie die nachstehend beschriebene COC-haltige Schicht aufgebaut. Mehrschichtige Ausführungsformen sind mindestens zweischichtig und umfassen immer die COC-haltige Schicht und zumindest eine weitere Schicht, wobei die COC-haltige Schicht die Basisschicht sein kann, gegebenenfalls kann auch die Zwischen- oder die Deckschicht der mehrschichtigen Folie die COC-haltige Schicht

sein. In einer bevorzugten Ausführungsform bildet die COC-haltige Schicht die Basisschicht der Folie mit mindestens einer, vorzugsweise mit beidseitigen Deckschicht/en, wobei gegebenenfalls einseitig eine oder beidseitig Zwischenschicht/en vorhanden sein kann/können.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bildet die COC-haltige Schicht eine Zwischenschicht der Mehrschichtfolie. Weitere Ausführungsformen mit COC-haltigen Zwischenschichten sind fünfschichtig aufgebaut und haben neben einer gegebenenfalls COC-haltigen Basisschicht beidseitig COC-haltige Zwischenschichten. In einer weiteren Ausführungsform kann die COC-haltige Schicht eine Deckschicht/en auf der Basis- oder der Zwischenschicht bilden. Gegebenenfalls können beide Deckschichten COC-haltig sein. Die Basisschicht ist im Sinne der vorliegenden Erfindung diejenige Schicht, welche mehr als 30 % bis 100 %, vorzugsweise 50 bis 90 %, der Gesamtfoliendicke ausmacht und die größte Schichtdicke aufweist. Die Deckschichten sind die Schichten, welche die äusseren Schichten der Folie bilden. Zwischenschichten sind naturgemäß zwischen der Basisschicht und den Deckschichten angebracht.

Die COC-haltige Schicht, welche gegebenenfalls die einzige Schicht der erfindungsgemäßen Folie ist, enthält ein Polymeres I aus mindestens einer Hydroxycarbonsäure, mindestens ein COC sowie gegebenenfalls weitere zugesetzte Additive in jeweils wirksamen Mengen. Im allgemeinen enthält diese Schicht mindestens 50 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 98 Gew.-%, insbesondere 70 bis 98 Gew.-%, eines Polymeren I aus mindestens einer Hydroxycarbonsäure, bezogen auf das Gewicht der Schicht.

Die Basisschicht der Folie enthält mindestens ein Polymeres I aus mindestens einer Hydroxycarbonsäure, nachstehend PHC (Polyhydroxycarbonsäuren) genannt, im allgemeinen in einer Menge 50 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 95 Gew.-%. Hierunter sind Homopolymere oder Mischpolymerisate zu verstehen, welche aus polymerisierten Einheiten von, vorzugsweise aliphatischen, Hydroxycarbonsäuren aufgebaut sind. Unter den für die vorliegende Erfindung geeigneten PHC sind insbesondere Polymilchsäuren geeignete. Diese werden nachstehend als PLA

(Polylactidacid) bezeichnet. Auch hier sind unter dem Begriff sowohl Homopolymere, welche nur aus Milchsäureeinheiten aufgebaut sind, als auch Mischpolymerisate zu verstehen, welche überwiegend Milchsäureeinheiten (>50%) in Verbindungen mit anderen aliphatischen Hydroxymilchsäureeinheiten enthalten.

Als Monomere der aliphatischen Polyhydroxycarbonsäure (PHC) sind insbesondere aliphatische Mono-, Di- oder Trihydroxycarbonsäuren, bzw. deren dimere cyclische Ester geeignet, worunter Milchsäure in ihrer D- oder L-Form bevorzugt ist. Ein geeignetes PLA ist beispielsweise Polymilchsäure der Fa. Cargill Dow (NatureWorks®). Die Herstellung von Polymilchsäure ist im Stand der Technik bekannt und erfolgt über katalytische Ringöffnungspolymerisation von Lactid (1,4-Dioxan-3,6-dimethyl-2,5-dion), dem dimeren cyclischen Ester der Milchsäure, daher wird PLA häufig auch als Polylactid bezeichnet. In den folgenden Veröffentlichungen ist die Herstellung von PLA beschrieben US 5,208,297, US 5,247,058 oder US 5,357,035.

Bevorzugt sind Polymilchsäuren, welche ausschließlich aus Milchsäureeinheiten aufgebaut sind. Hierbei sind insbesondere PLA Homopolymere bevorzugt, welche 80- 100 Gew.-% L-Milchsäureeinheiten, entsprechend 0 bis 20 Gew.-% D-Milchsäureeinheiten, enthalten. Zur Verringerung der Kristallinität können auch noch höhere Konzentrationen D-Milchsäureeinheiten als Comonomer enthalten sein. Gegebenenfalls kann die Polymilchsäure zusätzlich von der Milchsäure verschiedene aliphatische Hydroxycarbonsäureeinheiten als Comonomer aufweisen, beispielsweise Glycolsäureeinheiten, 3-Hydroxypropansäureeinheiten, 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropansäureeinheiten oder höhere Homologe der Hydroxycarbonsäuren mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen.

Bevorzugt sind Milchsäurepolymere (PLA) mit einem Schmelzpunkt von 110 bis 170°C, vorzugsweise von 125 bis 165°C, und einen Schmelzflußindex (Messung DIN 53 735 bei 2,16 N Belastung und 190°C) von 1 bis 50g/10 min, vorzugsweise von 1 bis 30 g/10 min. Das Molekulargewicht des PLA liegt in einem Bereich von mindestens 10.000 bis 500.000 (Zahlenmittel), vorzugsweise 50.000 bis 300.000 (Zahlenmittel). Die Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> liegt in einem Bereich von 40 bis 100°C, vorzugsweise 40 bis 80°C.

Erfindungsgemäss enthält die COC-haltige Schicht bzw. die Folie bei einschichtigen Ausführungsformen, ein Cycloolefincopolymeres (COC) in einer Menge von mindestens 0,5 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht bzw. bezogen auf das Gewicht der Folie bei einschichtigen Ausführungsformen.

Cycloolefinpolymere sind Homopolymerisate oder Copolymerisate, welche aus polymerisierte Cycloolefineinheiten und gegebenenfalls acyclische Olefine als Comonomer aufgebaut sind. Für die vorliegende Erfindung sind Cycloolefinpolymere geeignet, die 0,1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 50-95 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymeren, polymerisierte Cycloolefineinheiten enthalten. Besonders geeignete Cycloolefinpolymere sind im Einzelnen und detailliert in der EP 1 068 949 beschrieben auf welche hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Unter den vorstehend beschriebenen und in der EP 1 068 949 beschrieben Cycloolefincopolymeren sind insbesondere diejenigen bevorzugt, die polymerisierte Einheiten polycyclischer Olefine mit Norbornengrundstruktur, besonders bevorzugt Norbornen oder Tetracyclododecen, enthalten. Besonders bevorzugt sind auch Cycloolefincopolymere (COC), die polymerisierte Einheiten acyclischer Olefine, insbesondere Ethylen, enthalten. Wiederum besonders bevorzugt sind Norbonen/Ethylen- und Tetracyclododecen/Ethylen-Copolymere, welche 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% Ethylen enthalten (bezogen auf das Gewicht des Copolymeren).

Die vorstehend und in der EP 1 068 949 generisch beschriebenen Cycloolefinpolymeren weisen im allgemeinen Glasübergangstemperaturen zwischen 100 °C und 400° C auf. Für die Erfindung sind Cycloolefincopolymerisate (COC) verwendbar, die eine Glasübergangstemperatur von grösser als 70°C, vorzugsweise grösser als 90°C und insbesondere grösser als 110°C aufweisen. Die Viskositätszahl (Dekalin, 135 DEG C, DIN 53 728) liegt zweckmässiger Weise zwischen 0,1 und 200 ml/g, bevorzugt zwischen 50 und 150 ml/g.

Die Herstellung der Cycloolefincopolymere (COC) geschieht durch eine heterogene oder homogene Katalyse mit metallorganischen Verbindungen und ist in einer Vielzahl von Dokumenten beschrieben. Geeignete Katalysatorsysteme basierend auf Mischkatalysatoren aus Titan- bzw. Vanadiumverbindungen in Verbindung mit Aluminiumorganylen werden in DD 109 224, DD 237 070 und EP-A-0 156 464 beschrieben. EP-A-0 283 164, EP-A-0 407 870, EP-A-0 485 893 und EP-A-0 503 422 beschreiben die Herstellung von Cycloolefincopolymeren (COC) mit Katalysatoren, basierend auf löslichen Metallocenkomplexen. Auf die in obengenannten Schriften beschriebenen Herstellungsverfahren von Cycloolefinpolymeren wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Die Cycloolefincopolymere werden entweder als reines Granulat oder als granuliertes Konzentrat (Masterbatch) in die Folie eingearbeitet, indem das Granulat aus PHC, vorzugsweise PLA, mit dem Cycloolefincopolymer (COC) bzw. dem Cycloolefincopolymer (COC)-Masterbatch vorgemischt und anschliessend dem Extruder zugeführt wird. Im Extruder werden die Komponenten weiter vermischt und auf Verarbeitungstemperatur erwärmt. Dabei ist es für das erfindungsgemässe Verfahren zweckmässig, dass die Extrusionstemperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  des Cycloolefincopolymeren (COC) liegt, im allgemeinen mindestens  $10^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise 15 bis  $100^{\circ}\text{C}$ , insbesondere 20 bis  $150^{\circ}\text{C}$ , über der Glasübergangstemperatur des Cycloolefincopolymeren (COC).

Die Folie weist bevorzugt neben der COC-haltigen Schicht zusätzlich weitere Schichten auf, welche die Basisschicht, eine Zwischen- oder Deckschicht bilden können. Diese weiteren Schichten sind aus den vorstehend für die COC-haltige Schicht beschriebenen Polyhydroxycarbonsäure (PHC) aufgebaut. Für diese weiteren Schichten sind in gleicher Weise PLA bevorzugt.

Die COC-haltige Schicht und die anderen Schichten können zusätzlich übliche Additive, wie Neutralisationsmittel, Stabilisatoren, Antiblockmittel, Gleitmittel und andere Füllstoffe, enthalten. Sie werden zweckmässig dem Polymer bzw. der Polymermischung

bereits vor dem Aufschmelzen zugesetzt. Als Stabilisatoren werden beispielsweise Phosphorverbindungen, wie Phosphorsäure oder Phosphorsäureester, eingesetzt.

Typische Antiblockmittel sind anorganische und/oder organische Partikel, beispielsweise Calciumcarbonat, amorphe Kieselsäure, Talk, Magnesiumcarbonat, Bariumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Lithiumphosphat, Calciumphosphat, Magnesiumphosphat, Aluminiumoxid, Russ, Titandioxid, Kaolin oder vernetzte Polymerpartikel, z.B. Polystyrol- oder Acrylat-Partikel.

Als Additive können auch Mischungen von zwei und mehreren verschiedenen Antiblockmitteln oder Mischungen von Antiblockmitteln gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Partikelgrösse gewählt werden. Die Partikel können den Polymeren der einzelnen Schichten der Folie in den jeweils vorteilhaften Konzentrationen direkt oder über Masterbatche bei der Extrusion zugegeben werden. Als besonders geeignet haben sich Antiblockmittel-Konzentrationen von 0 bis 10 Gew.-% erwiesen (bezogen auf das Gewicht der jeweiligen Schicht). Eine detaillierte Beschreibung der Antiblockmittel findet sich beispielsweise in der EP-A-0 602 964.

Zu Verbesserung des Weissgrades der Folie kann die COC-haltige Schicht oder mindestens eine der weiteren Schichten ein Pigment enthalten. Hierbei hat es sich als besonders günstig erwiesen, als zusätzliche Additive Bariumsulfat in einer mittlere Teilchengrösse von 0,3-0,8  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,4-0,7  $\mu\text{m}$  oder Titandioxid mit einer mittleren Teilchengrösse von 0,05-1  $\mu\text{m}$ , auszuwählen. Die Folie erhält hierdurch ein brillantes, weisses Aussehen. Im allgemeinen enthält die COC-haltige Schicht und/oder eine weitere Schicht in diesen Ausführungsformen 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise über 1 bis 20 Gew.-%, und insbesondere 1 bis 15 Gew.-% Pigmente jeweils bezogen auf das Gewicht der Schicht.

Die Gesamtdicke der Folie kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Verwendungszweck. Die bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemässen Folie haben Gesamtdicken von 4 bis 200  $\mu\text{m}$ , wobei 8 bis 150  $\mu\text{m}$ , insbesondere 10 bis 100  $\mu\text{m}$ , bevorzugt sind. Die Dicke der gegebenenfalls



vorhandenen Zwischenschicht/en beträgt im allgemeinen jeweils unabhängig voneinander 0,5 bis 15  $\mu\text{m}$ , wobei Zwischenschichtdicken von 1 bis 10  $\mu\text{m}$ , insbesondere 1 bis 8  $\mu\text{m}$ , bevorzugt sind. Die angegebenen Werte beziehen sich jeweils auf eine Zwischenschicht. Die Dicke der Deckschicht/en wird unabhängig von den anderen Schichten gewählt und liegt bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$ , insbesondere 0,2 bis 3  $\mu\text{m}$ , wobei beidseitig aufgebrachte Deckschichten bezüglich Dicke und Zusammensetzung gleich oder verschieden sein können. Die Dicke der Basisschicht ergibt sich entsprechend aus der Differenz von Gesamtdicke der Folie und der Dicke der aufgetragenen Deck- und Zwischenschicht/en und kann daher analog der Gesamtdicke innerhalb weiter Grenzen variieren.

Die verschiedenen vorstehend beschriebenen Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Folie können als Substrat für eine anschließende Metallisierung verwendet werden. Hierbei haben sich insbesondere solche Ausführungsformen als besonders vorteilhaft erwiesen, welche auf der Oberfläche einer COC-haltigen Schicht metallisiert werden, d.h. einschichtige Ausführungsformen und solche mit einer entsprechenden COC haltigen Schicht als Deckschicht. Es wurde gefunden daß Schichten aus COC und Polymer aus mindestens einer Hydroxycarbonsäure eine besonders gute Metallhaftung aufweisen.

Des weiteren kann die beschriebene opake Folie als Etikettenfolie eingesetzt werden, sowie als Verpackungsfolie zur Verpackung von Lebensmitteln und Gebrauchsgütern. Auf Grund vorteilhafter Dreheinschlagseigenschaften, die an sich von PLA Folie bekannt sind und die durch den Zusatz des vakuolenbildenden COCs nicht beeinträchtigt werden, eignet sich die Folie auch sehr gut für Dreheinschlagverpackungen für Bonbons, Tampons und ähnliches.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Folie nach dem an sich bekannten Extrusions- oder Koextrusionsverfahren. Im Rahmen dieses Verfahrens wird so vorgegangen, dass die der einschichtigen Folie oder die den Schichten der Folie entsprechende Schmelze/n durch eine Flachdüse extrudiert/koextrudiert wird/werden, die so erhaltene Folie zur Verfestigung auf einer

oder mehreren Walze/n abgezogen wird, die Folie anschliessend biaxial gestreckt (orientiert), die biaxial gestreckte Folie thermofixiert und gegebenenfalls an der zur Behandlung vorgesehenen Oberflächenschicht corona- oder flammbehandelt wird.

Die biaxiale Verstreckung wird im allgemeinen sequentiell durchgeführt. Dabei wird vorzugsweise erst in Längsrichtung (d.h. in Maschinenrichtung, =MD-Richtung) und anschliessend in Querrichtung (d.h. senkrecht zur Maschinenrichtung, =TD-Richtung) verstreckt. Dies führt zu einer Orientierung der Molekülketten. Das Verstrecken in Längsrichtung erfolgt bevorzugt mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnell laufenden Walzen. Zum Querverstrecken benutzt man allgemein einen entsprechenden Kluppenrahmen. Die weitere Beschreibung der Folienherstellung erfolgt am Beispiel einer Flachfolienextrusion mit anschließender sequentialer Streckung.

Die Schmelze/n werden durch eine Flachdüse (Breitschlitzdüse) gepreßt, und die ausgepreßte Folie wird auf einer oder mehreren Abzugswalzen bei einer Temperatur von 10 bis 100°C, vorzugsweise 30 bis 80°C, abgezogen, wobei sie abkühlt und sich verfestigt.

Die so erhaltene Folie wird dann längs und quer zur Extrusionsrichtung gestreckt. Das Längsstrecken wird man vorzugsweise bei einer Temperatur von 40 bis 120°C, vorzugsweise 50 bis 80°C zweckmäßigerweise mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnell laufender Walzen durchführen und das Querstrecken vorzugsweise bei einer Temperatur von 50 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 100°C mit Hilfe eines entsprechenden Kluppenrahmens. Die Längsstreckverhältnisse liegen im Bereich von 1,5 bis 8 vorzugsweise 2 bis 5,5. Die Querstreckverhältnisse liegen im Bereich von 3 bis 10, vorzugsweise 4 bis 7.

An die Streckung der Folie schließt sich ihre Thermofixierung (Wärmebehandlung) an, wobei die Folie etwa 0,1 bis 10 s lang bei einer Temperatur von 60 bis 150°C gehalten wird. Anschliessend wird die Folie in üblicher Weise mit einer Aufwickleinrichtung aufgewickelt.

Gegebenenfalls kann zur Einstellung weiterer Eigenschaften die Folie beschichtet werden. Typische Beschichtungen sind haftvermittelnde, antistatisch, schlupfverbessernd oder dehäsiv wirkende Schichten. Gegebenenfalls können diese zusätzlichen Schichten über in-line coating mittels wässriger Dispersionen vor der Querverstreckung oder off-line aufgetragen werden.

Die erfindungsgemässe Folie zeichnet sich durch einen guten Weissgrad und durch eine gute Opazität aus. Sie eignet sich hervorragend zur Verpackung von licht- und/oder luftempfindlichen Nahrungs- und Genussmitteln. Daneben ist sie auch für den Einsatz im industriellen Bereich, z.B. bei der Herstellung von Prägefolien oder als Etikettenfolie, geeignet. Es wurde gefunden, daß durch den Zusatz von COC vakuolenartige Hohlräume in der Folie erzeugt werden, welche die Dichte der Folie, gegenüber der entsprechenden Dichte der Rohstoffe, reduzieren. Die Dichte liegt erfindungsgemäß im Bereich von 0,6 bis 1 g/cm<sup>3</sup>.

Es wurde zusätzlich gefunden, daß der Zusatz von COC die Verstreckbarkeit der Folie verbessert. Gegenüber reinen PLA-Folien, welche keine weiteren Zusätze enthalten konnten die Längs- und Querstreckfaktoren erheblich erhöht werden.

Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Messwerte benutzt:

#### Weissgrad und Opazität

Die Bestimmung des Weissgrades und der Opazität erfolgt mit Hilfe des elektrischen Remissionsphotometers "ELREPHO" der Firma Zeiss, Oberkochen (DE), Normlichtart C, 2 DEG Normalbeobachter. Die Opazität wird nach DIN 53 146 bestimmt. Der Weissgrad wird als  $WG = RY + 3RZ - 3RX$  definiert. WG = Weissgrad, Rx, Ry, Rz = entsprechende Reflexionsfaktoren bei Einsatz des Y-, Z- und X-Farbmessfilters. Als Weissstandard wird ein Pressling aus Bariumsulfat (DIN 5033, Teil 9) verwendet. Eine ausführliche Beschreibung ist z.B. in Hansl Loos "Farbmessung", Verlag Beruf und Schule, Itzehoe (1989), beschrieben.

### Lichtdurchlässigkeit

Die Lichtdurchlässigkeit wird in Anlehnung an ASTM-D 1033-77 gemessen.

### Glasübergangstemperatur

Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  wurde anhand von Folienproben mit Hilfe der DSC (Differential Scanning Calorimetry) bestimmt (DIN 73 765). Verwendet wurde ein DSC 1090 der Fa. DuPont. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 20 K/min und die Einwaage ca. 12 mg. Im ersten Aufheizvorgang wurde der Glasübergang  $T_g$  ermittelt. Die Proben zeigten vielfach eine Enthalpierrelexation (ein Peak) zu Beginn des stufenförmigen Glasübergangs. Als  $T_g$  wurde die Temperatur genommen, bei der die stufenförmige Veränderung der Wärmekapazität - unabhängig von der peakförmigen Enthalpierrelexation - ihre halbe Höhe im ersten Aufheizvorgang erreichte. In allen Fällen wurde nur eine einzige Glasübergangsstufe im Thermogramm beim ersten Aufheizen beobachtet.

Die Erfindung wird nachstehend an Hand von Ausführungsbeispielen erläutert

### Beispiel 1:

Es wurde durch Extrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine opake einschichtige PLA-Folie mit einer Dicke von 30  $\mu\text{m}$  hergestellt. Diese Schicht war zu ca. 95 Gew.-% aus einer Polymilchsäure mit einem Schmelzpunkt von 135°C und einem Schmelzflußindex von ca. 3 g/10min und einer Glas temperatur von 60 °C und ca. 5 Gew.-% COC (Ticona Topas 6013) mit einem  $T_g$  von 140°C aufgebaut. Die Schicht enthielt zusätzlich Stabilisatoren und Neutralisationsmittel in üblichen Mengen. Die Herstellbedingungen in den einzelnen Verfahrensschritten waren:

Extrusion:	Temperaturen	170 – 200°C
	Temperatur der Abzugswalze:	60°C
Längsstreckung:	Temperatur:	68 °C
	Längsstreckverhältnis:	4,0
Querstreckung:	Temperatur:	88 °C

## 12

	Querstreckverhältnis (effektiv):	5,5
Fixierung:	Temperatur:	75 °C
	Konvergenz:	5 %

Auf diese Weise wurde eine opake Folie mit charakteristischem perlmuttartigem Glanz und einer reduzierten Dichte von ca. 0,75 g/cm<sup>3</sup> erhalten.

**Beispiel 2:**

Es wurde eine einschichtige Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Dabei wurde der Gehalt an COC auf ca. 3 Gew.-% erniedrigt und der Gehalt an PLA entsprechend erhöht. Bei den Verfahrensbedingungen wurde der Längstreckfaktor auf 3,5 verringert. Auf diese Weise wurde ebenfalls eine opake Folie mit charakteristischem perlmuttartigem Glanz und einer reduzierten Dichte von ca. 0,8 g/cm<sup>3</sup> erhalten.

**Beispiel 3**

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurden auf die COC-haltige Schicht beidseitig Deckschichten aus PLA aufgebracht. Die Deckschichten waren aus einer Polymilchsäure mit einem Schmelzflußindex von ca. 2,6 g/10 min aufgebaut. Die Verfahrensbedingungen aus Beispiel 1 wurden nicht verändert. Auf diese Weise wurde eine symmetrische dreischichtige opake PLA-Folie erhalten die Dichte dieser Folie betrug 0,77g/ cm<sup>3</sup>

**Vergleichsbeispiel 1**

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 enthielt die Folie kein COC und bestand zu ca. 100 Gew.-% aus PLA. Die Verfahrensbedingungen mußten geändert werden. Die Längsstreckung konnte nur noch mit einem Längsstreckfaktor von 2,5 durchgeführt werden. Höhere Längsstreckfaktoren führten zu Abrissen.

**Vergleichsbeispiel 2**

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurde an Stelle des COC 5 Gew.-% eines CaCO<sub>3</sub> mit einer mittleren Teilchengröße von 3

$\mu\text{m}$  eingesetzt. Diese Zusammensetzung konnte in Längsrichtung maximal um den Faktor 2,5 verstreckt werden. Auch hierbei kam es bei höheren Längsstreckfaktoren zu Abrissen. Diese Folie zeigte kein opakes Aussehen. Es wurde lediglich eine gewisse milchige Eintrübung erzielt. Die Dichte der Folie betrug  $1,25\text{g/cm}^3$  und war somit nicht reduziert.

## Patentansprüche

1. Opake biaxial orientierte Folie aus mindestens einer COC-haltigen Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß diese Schicht mindestens ein Polymeres I aus mindestens einer Hydroxycarbonsäure und 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Schicht, ein Cycloolefincopolymeres (COC) mit einer Glasübergangstemperatur im Bereich von 70 bis 270 °C enthält.
2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Cycloolefincopolymer (COC) Polynorbornen, Polydimethyloctahydronaphthalin, Polycyclopenten oder Poly(5-methyl)norbornen ist.
3. Folie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Cycloolefincopolymere (COC) eine Glasübergangstemperatur im Bereich von 80 bis 200 °C aufweist.
4. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymere I aus mindestens einer Hydroxycarbonsäure aus aliphatischen Hydroxycarbonsäureeinheiten, vorzugsweise aus Milchsäureeinheiten, aufgebaut ist.
5. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymere I aus aliphatischen Hydroxycarbonsäureeinheiten, vorzugsweise aus Milchsäureeinheiten, einen Schmelzpunkt von 110 – 170°C und einen Schmelzflußindex von 1 – 50 g/10min. hat.
6. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die COC-haltige Schicht 1 bis 25 Gew.-% Pigmente, vorzugsweise TiO<sub>2</sub> enthält, jeweils bezogen auf das Gewicht der Schicht.
7. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die COC-haltigen Schicht die Basisschicht der Folie bildet und zusätzlich auf dieser Basisschicht ein oder beidseitig Deckschichten aufgebracht ist/sind, welche

aus mindestens einem Polymeren I aus mindestens einer Hydroxycarbonsäure, aufgebaut ist.

8. Folie nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der COC-haltigen Basisschicht und der oder den Deckschicht/en ein oder beidseitig Zwischenschicht/en angeordnet ist/sind.
9. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie einschichtig ist und aus der COC-haltigen Schicht besteht.
10. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die COC-haltigen Schicht eine Deckschicht oder eine Zwischenschicht der Folie bildet.
11. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie beidseitig COC-haltigen Zwischenschichten aufweist.
12. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie eine Dichte von weniger als 1,25 g/cm<sup>3</sup>, vorzugsweise 0,6 bis 1 g/cm<sup>3</sup>, aufweist.
13. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die COC-haltige Schicht eine Deckschicht der Folie bildet und die äußere Oberfläche dieser Schicht metallisiert ist.
14. Verwendung einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 13 als Verpackungsfolie, als Dreheinschlagsfolie oder als Etikettenfolie
15. Verfahren zur Herstellung einer Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Schmelze aus PLA und COC extrudiert, wobei diese Schmelzetemperatur mindestens 10°C über der T<sub>g</sub> des COC liegt und die Schmelze zu einer Vorfolie abkühlt, die abgekühlte Vorfolie bei einer



Temperatur von 50 bis 70°C im Maschinenlaufrichtung verstreckt wird und der Längsstreckfaktor im Bereich von 4 bis 6 liegt.

16. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie nach der Längsstreckung bei einer Temperatur von 70 bis 100°C quergestreckt wird und der Querstreckfaktor im Bereich von 5 bis 8 liegt.

\*\*\*\*\*

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/04324

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C08J5/18 C08L67/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 198 11 773 A (WOLFF WALSRODE AG) 23 September 1999 (1999-09-23) claims 1,4 ---	1-16
Y	EP 1 068 949 A (MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH) 17 January 2001 (2001-01-17) paragraphs '0008!', '0011!', '0012! claim 1 -----	1-16



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 August 2002

Date of mailing of the international search report

05/09/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Natus, G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/04324

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19811773	A	23-09-1999	DE 19811773 A1	23-09-1999
			AU 3328699 A	11-10-1999
			WO 9947602 A2	23-09-1999
EP 1068949	A	17-01-2001	DE 19932384 A1	18-01-2001
			EP 1068949 A1	17-01-2001
			JP 2001064492 A	13-03-2001

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04324

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08J5/18 C08L67/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 198 11 773 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 23. September 1999 (1999-09-23) Ansprüche 1,4	1-16
Y	EP 1 068 949 A (MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH) 17. Januar 2001 (2001-01-17) Absätze '0008!', '0011!', '0012! Anspruch 1	1-16



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. August 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/09/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Natus, G

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04324

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
DE 19811773	A	23-09-1999	DE	19811773 A1		23-09-1999		
			AU	3328699 A		11-10-1999		
			WO	9947602 A2		23-09-1999		
<hr/>								
EP 1068949	A	17-01-2001	DE	19932384 A1		18-01-2001		
			EP	1068949 A1		17-01-2001		
			JP	2001064492 A		13-03-2001		
<hr/>								

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**